

## 明 細 書

### オレフィン重合体の製造方法

#### 5 技術分野

本発明は、特定の構造を有するメタロセン化合物を含む触媒の存在下で、120～300℃の温度でオレフィンを溶液重合する方法に関する。

#### 背景技術

- 10 エチレン／ $\alpha$ -オレフィン共重合体等のオレフィン重合体を製造する方法としてチタン系化合物と有機アルミニウム化合物とからなるチーグラ型チタン系触媒を用いる方法が広く知られている。さらに近年において、高い重合活性でオレフィン重合体を製造可能な触媒として、ジルコノセンなどの遷移金属化合物と有機アルミニウムオキシ化合物（以下の「アルミノキサン」と呼ぶ場合  
15 がある。）とからなるメタロセン系触媒の存在下でオレフィン重合させる方法が報告[例えば、Adv.Organomet.Chem.1899(1980)および Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24, 507(1985)等]されて以来、世界の多くの研究者によって、触媒や重合方法の改良が続けられている。しかし、産業界からは、重合活性、高分子量化、モノマー導入量あるいは立体規則性の視点から更なる改良が  
20 望まれている。このような課題を解決する手法は、大きくは新触媒開発と重合条件改良の二つに分けることができよう。

- 触媒開発研究の分野では J.A.Ewen によって、シクロペンタジエニル配位子とフルオレニル配位子を架橋した従来なかった新規構造のメタロセン化合物を用いるオレフィン重合が初めて開示され、前記の課題解決に少なからず  
25 貢献した[J.Am.Chem.Soc., 110,6255(1988)]。一方、重合条件改良の分野での進歩の一例として、配位子としてシクロペンタジエニル基を有するメタロセン化合物を用い、高圧高温条件下で共重合を行い、比較的高密度のエチレン／1-ヘキセン共重合体を製造する方法が開示された[特開平 1-503788 号公報]。また、特開平 5-320246 号公報には、ジシクロペンタジエニルジルコニウ

ムジクロライドとジメチルアニリニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素を用いて、高温下でエチレン／1-オクテン共重合体を製造する方法が開示されている。しかしながら、これら開示された方法では、低密度領域(すなわち、モノマー含量が多い領域)では高分子量の重合体を得られ難いという問題があった。また、重合活性の点からも更なる改善が求められている。

### 発明の開示

本発明は、上記課題を解決するために行なわれたものであり、従来達成できなかった高い重合活性でもって高分子量の重合体を得られ、かつ重合体が共重合体である場合は、そのモノマー含量が高く、組成分布が狭く、分子量分布が狭い高分子量オレフィン重合体の製造方法を提供することにある。

すなわち本発明は、

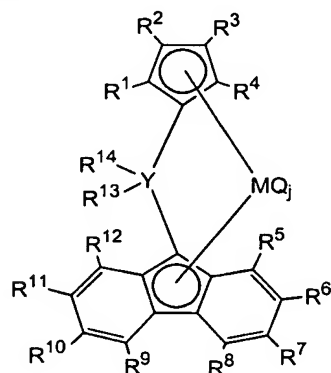
(A)下記一般式[I]で表される架橋メタロセン化合物、並びに

(B) (b-1)有機アルミニウムオキシ化合物、

(b-2)前記架橋メタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物および

(b-3)有機アルミニウム化合物、

とから選ばれる少なくとも1種以上の化合物とからなるオレフィン重合用触媒の存在下にエチレンおよび $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のモノマーを120～300℃の温度で溶液重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法である。..



----- [I]

- (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> および R<sup>12</sup> は、水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ各々が同一でも異なってもよく、隣接する基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。R<sup>6</sup> と R<sup>11</sup> は、水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれる同一の原子または同一の基であり互いに結合して環を形成していてもよく、R<sup>7</sup> と R<sup>10</sup> は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれる同一の原子または同一の基であり互いに結合して環を形成していてもよく、R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>10</sup> および R<sup>11</sup> は同時に水素原子ではない。R<sup>13</sup> と R<sup>14</sup> はアリール基であり相互に同一でも異なってもよい。M は Ti, Zr または Hf であり、好ましくは Zr または Hf である。Y は炭素又はケイ素であり、Q はハロゲン、炭化水素基、
- 10 アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、j は 1~4 の整数である。)

### 発明を実施するための最良の形態

本発明は、

- 15 (A) 前記一般式[I]で表される架橋メタロセン化合物、並びに  
(B) (b-1)有機アルミニウムオキシ化合物、  
(b-2)前記架橋メタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、  
および  
(b-3) 有機アルミニウム化合物
- 20 とから選ばれる少なくとも1種以上の化合物とからなるオレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンおよび $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のモノマーを120~300℃の温度で溶媒の共存下で溶液重合(以下の説明では、「高温溶液重合」と呼ぶ場合がある。)することによって、フィルムを初めとする各種成形体等さまざまな産業分野で有用な性状を有する高分子量オレフィン重合体を
- 25 製造する方法である。以下、本発明に関わる架橋メタロセン化合物、該架橋メタロセン化合物を含むオレフィン重合触媒、このオレフィン重合触媒存在下で高温溶液重合する方法、並びに該高温溶液重合によって得られる重合体の特徴について、発明を実施するための最良の形態を順次説明する。

#### [1] (A)架橋メタロセン化合物

(A)前記一般式[I]で表わされる架橋メタロセン化合物は、化学構造上の次の特徴、[m1]～[m3]を備える。

5 [m1] 二つの配位子の内、一つはシクロペンタジエニル基であり、他の一つは置換基を持つフルオレニル基(以下、「置換フルオレニル基」と呼ぶ場合がある。)である。

[m2] 二つの配位子が、アリール(aryl)基を持つ炭素原子またはケイ素原子を含む共有結合架橋(以下、「アリール基含有共有結合架橋」と呼ぶ場合がある。)によって結合されている。

10 [m3] メタロセン化合物を構成する遷移金属(M)がチタン、ジルコニウムまたはハフニウムである。

以下、本発明に関わる架橋メタロセン化合物の化学構造上の特徴であるシクロペンタジエニル基、フルオレニル基、架橋部、およびその他特徴について順次説明した後に、これらの特徴を併せ持つ好ましい架橋メタロセン化合物およびその例示、そして最後に該架橋メタロセン化合物を用いる本発明の高温溶液重合方法について詳細に説明する。

15

#### シクロペンタジエニル基

シクロペンタジエニル基は置換されていてもいなくてもよい。置換されていてもいなくてもよいシクロペンタジエニル基とは、上記一般式[I]におけるシクロペンタジエニル基部分が保有するR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>が全て水素原子であるか、  
20 またはR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>の内のいずれか一つ以上が炭化水素基(f1)、好ましくは総炭素数1から20の炭化水素基(f1')、またはケイ素含有基(f2)、好ましくは総炭素数1から20のケイ素含有基(f2')で置換されたシクロペンタジエニル基であることを意味する。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>の内の二つ以上が置換されている場合は、それらの置換基は相互に同一でも異なってもよい。また、  
25 総炭素数1から20の炭化水素基とは、炭素および水素のみから構成されるアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール基である。この中には、隣接する任意の二つの水素原子が同時に置換されて脂環族あるいは芳香族環を形成しているものも含む。総炭素数1から20の炭化水素基(f1')としては、炭素および水素のみから構成されるアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール基以

外に、これらの炭素に直結した水素原子の一部がハロゲン原子、酸素含有基、窒素含有基、ケイ素含有基で置換されたヘテロ原子含有炭化水素基や、隣接する任意の二つの水素原子が脂環族を形成しているものも含む。このような基(f1')としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、アリル(allyl)基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デカニル基などの直鎖状炭化水素基；イソプロピル基、t-ブチル基、アミル基、3-メチルペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1,1-プロピルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基などの分岐状炭化水素基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの環状飽和炭化水素基；フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの環状不飽和炭化水素基およびこれらの核アルキル置換体；ベンジル基、クミル基などのアリール基の置換した飽和炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、N-メチルアミノ基、トリフルオロメチル基、トリブロモメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基などのヘテロ原子含有炭化水素基を挙げることができる。

ケイ素含有基(f2)とは、例えば、シクロペンタジエニル基の環炭素がケイ素原子と直接共有結合している基であり、具体的にはアルキルシリル基やアリールシリル基である。総炭素数 1 から 20 のケイ素含有基(f2')としては、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基等を例示することができる。

#### 置換フルオレニル基

本発明の重合方法で用いられる、前記一般式[I]で表わされる化学構造式におけるフルオレニル基部分において重要な点は、前記一般式[I]におけるR<sup>6</sup>とR<sup>11</sup>は、水素、炭化水素基(f1)、ケイ素含有基(f2)から選ばれる同一の原子または同一の基であり互いに結合して環を形成していてもよく、R<sup>7</sup>とR<sup>10</sup>は水素、炭化水素基(f1)、ケイ素含有基(f2)から選ばれる同一の原子または同一の基であり互いに結合して環を形成していてもよく、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>10</sup> および R<sup>11</sup> は同時に水素原子ではないことである。本発明の高温溶液重合における重合

活性の観点からは、R<sup>6</sup> および R<sup>11</sup> が共に水素でないことが好ましく、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>10</sup> および R<sup>11</sup> が全て水素原子ではないことが好ましく、R<sup>6</sup> と R<sup>11</sup> は炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれる同一の基であり、且つ R<sup>7</sup> と R<sup>10</sup> は炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれる同一の基であることが特に好ましい。炭化水素基(f1)の好ましい基は、前記した総炭素数 1 から 20 の炭化水素基(f1')であり、ケイ素含有基(f2)の好ましい例は、前記した総炭素数 1 から 20 のケイ素含有基(f2')である。

#### アリール基含有共有結合架橋

シクロペンタジエニル基とフルオレニル基を結ぶ結合の主鎖部は、炭素原子またはケイ素原子を一つ含有する2価の共有結合架橋である。本発明の高温溶液重合において重要な点は、共有結合架橋部の架橋原子 Y が、相互に同一でも異なってもよいアリール(aryl)基[R<sup>13</sup> と R<sup>14</sup>]を有することである。相互に同一でも異なってもよいアリール(aryl)基を、架橋原子(Y)に導入することによって、本発明の高温溶液重合において、既存の溶液重合では達成できなかった高分子量のオレフィン重合体が効率良く製造できることが初めて見出されたのである。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基および、これらの芳香族水素(sp<sup>2</sup> 型水素)の一つ以上が置換基で置換された基を例示することができる。なお置換基としては、前記した総炭素数 1 から 20 の炭化水素基(f1')、前記した総炭素数 1 から 20 のケイ素含有基(f2')、ハロゲン原子が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、*t*-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ビフェニル基、シクロヘキシルフェニル基、(トリフルオロメチル)フェニル基、ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、クロロフェニル基やジクロロフェニル基等のハロゲン原子が置換基に導入されたものが更に好ましく、これらの置換基がメタ位および／またはパラ位に位置する置換フェニル基が特に好ましい。なお、本発明に関わる架橋メタロセン化合物においては、その製造上の容易性から R<sup>13</sup> と R<sup>14</sup> が相互に同一であるものが好んで使用される。後述するように、Y がケイ素原子である場合は、本発明に関わるオレフィン重合触媒の構成成分である(B)成分としては、(b-1)有機アルミニウムオキシ化合物および／または(b-3)有機アルミニウム化合物が使用さ

れ、(b-2)前記架橋メタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物が使用されることはない。

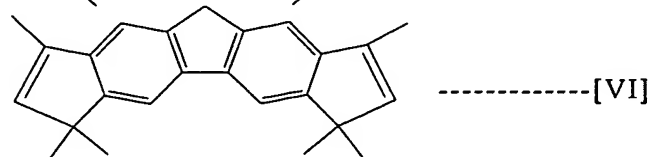
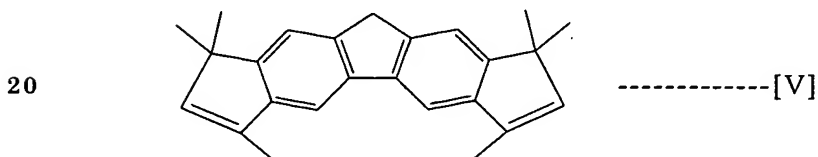
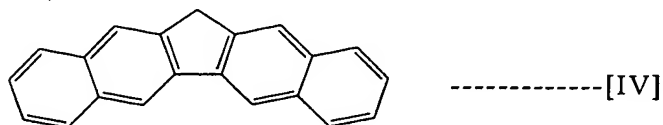
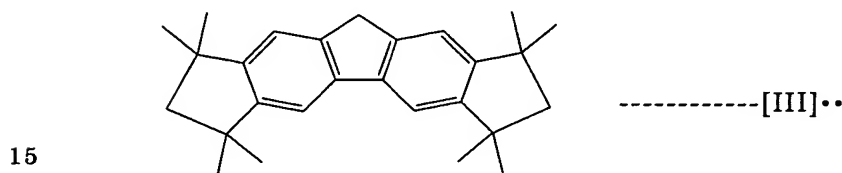
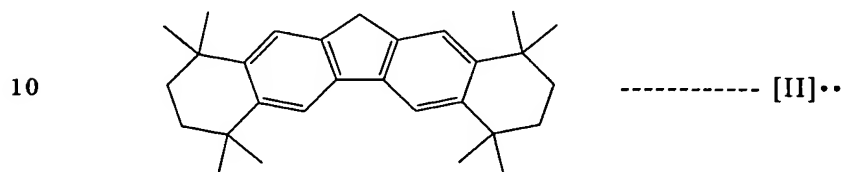
#### 架橋メタロセン化合物のその他の特徴

前記一般式[I]において、Qはハロゲン、炭素数が1～10の炭化水素基、または炭素数が10以下の中性、共役または非共役ジエン、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組み合わせで選ばれる。ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭化水素基の具体例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、1,1-ジエチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1,1,2,2-テトラメチルプロピル、sec-ブチル、tert-ブチル、1,1-ジメチルブチル、1,1,3-トリメチルブチル、ネオペンチル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシル、1-メチル-1-シクロヘキシル等が挙げられる。炭素数が10以下の中性、共役または非共役ジエンの具体例としては、s-シス-または s-トランス- $\eta^4$ -1,3-ブタジエン、s-シス-または s-トランス- $\eta^4$ -1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、s-シス-または s-トランス- $\eta^4$ -3-メチル-1,3-ペンタジエン、s-シス-または s-トランス- $\eta^4$ -1,4-ジベンジル-1,3-ブタジエン、s-シス-または s-トランス- $\eta^4$ -2,4-ヘキサジエン、s-シス-または s-トランス- $\eta^4$ -1,3-ペンタジエン、s-シス-または s-トランス- $\eta^4$ -1,4-ジトリル-1,3-ブタジエン、s-シス-または s-トランス- $\eta^4$ -1,4-ビス(トリメチルシリル)-1,3-ブタジエン等が挙げられる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシ等のアルコキシ基、アセテート、ベンゾエート等のカルボキシレート基、メシレート、トシレート等のスルホネート基等が挙げられる。孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、またはテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類が挙げられる。jは1～4の整数であり、jが2以上の時は、Qは互いに同一でも異なってもよい。

#### 好ましい架橋メタロセン化合物およびその例示

以下に、上記一般式[I]で表される第4族遷移金属化合物の具体例を示

すが、特にこれによって本発明の範囲が限定されるものではない。なお、例示  
 化合物中、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレンとは式[II]で示される構  
 造の化合物を指し、オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレンとは式  
 [III]で示される構造の化合物を指し、ジベンゾフルオレンとは式[IV]で示され  
 5. る構造の化合物を指し、1,1',3,6,8,8'-ヘキサメチル-2,7-ジヒドロジシクロペンタ  
 フルオレニルとは式[V]で示される構造の化合物を指し、1,3,3',6,6',8-ヘキサ  
 メチル-2,7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニルとは式[VI]で示される構造の化  
 合物を指す。



25 ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)  
 ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-  
 ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジ  
 エニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、  
 ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペン



タフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニ  
 ル)(ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペ  
 ンタジエニル)(1,1',3,6,8,8'-ヘキサメチル-2,7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニ  
 ル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニ  
 5 ル)(1,3,3',6,6',8-ヘキサメチル-2,7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコ  
 ニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル  
 -3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シ  
 クロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウ  
 ムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニ  
 10 ル)-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン  
 (シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニ  
 ル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-  
 テトラ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シ  
 クロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ  
 15 (p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジル  
 コニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオク  
 タヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シク  
 ロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコ  
 ニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレ  
 20 ニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニ  
 ル)(1,1',3,6,8,8'-ヘキサメチル-2,7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコ  
 ニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(1,3,3',6,6',8-ヘキ  
 サメチル-2,7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-  
 トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジ tert-ブチルフルオ  
 25 レニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-  
 ジメチル-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メ  
 チレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジ tert-ブチルフル  
 オレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニ  
 ル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジク

ロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラ tert-ブチルフル  
 オレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジ  
 エニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-クロロフ  
 エニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコ  
 5 ニウムジクロリド、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチ  
 ルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-クロロフェニ  
 ル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオ  
 レニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエ  
 ニル)(ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-クロロフェニル)メチ  
 10 レン(シクロペンタジエニル)(1,1',3,6,8,8'-ヘキサメチル-2,7-ジヒドロジシクロペ  
 ンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペ  
 ンタジエニル)(1,3,3',6,6',8-ヘキサメチル-2,7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニ  
 ル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニ  
 ル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ  
 15 (p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジ tert-ブ  
 チルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロ  
 ペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジ  
 ルコニウムジクロリド、ジ(p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-  
 (ジメチルフェニル)-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ  
 20 (p-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラ tert-ブチルフ  
 ルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタ  
 ジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-クロロ  
 フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジル  
 コニウムジクロリド、ジ(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタ  
 25 メチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(m-クロロフ  
 エニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフ  
 ルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタ  
 ジエニル)(ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(m-クロロフェニル)  
 メチレン(シクロペンタジエニル)(1,1',3,6,8,8'-ヘキサメチル-2,7-ジヒドロジシクロ

ペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(1,3,3',6,6',8-ヘキサメチル-2,7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、  
 5・ ジ(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ  
 10 (m-クロロフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタ  
 15 メチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(1,1',3,6,8,8'-ヘキサメチル-2,7-ジヒドロジシクロ  
 20 ペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(1,3,3',6,6',8-ヘキサメチル-2,7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、  
 ジ(p-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジ tert-  
 25 ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ブロモフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラ tert-ブチルフル

ルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン  
 (シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、  
 ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-  
 5 ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)  
 メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)  
 ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタ  
 ジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジ  
 クロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベ  
 ンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メ  
 10 チレン(シクロペンタジエニル)(1,1',3,6,8,8'-ヘキサメチル-2,7-ジヒドロジシクロ  
 ペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)  
 メチレン(シクロペンタジエニル)(1,3,3',6,6',8-ヘキサメチル-2,7-ジヒドロジシクロ  
 ペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)  
 メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニ  
 15 ル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペ  
 ンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロ  
 リド、ジ(m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ト  
 リメチルフェニル)-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ  
 (m-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチル  
 20 フェニル)-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリフ  
 ルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラ tert-ブチ  
 ルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレ  
 ン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリ  
 ド、ジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ  
 25 tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリフルオロメチル-フェ  
 ニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレ  
 ニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロ  
 ペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニ  
 ウムジクロリド、ジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニ



チレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジ tert-ブチルフル  
 オレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p- tert-ブチル-フェニル)メチレン(シクロペ  
 ンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコ  
 ニウムジクロリド、ジ(p- tert-ブチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニ  
 5 ル)(2,3,6,7-テトラ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p- n-ブ  
 チル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)  
 ジルコニウムジクロリド、ジ(p- n-ブチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニ  
 ル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p- n-ブチル-フ  
 ェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオ  
 10 レニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p- n-ブチル-フェニル)メチレン(シクロペンタ  
 ジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジ  
 クロリド、ジ(p- n-ブチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフル  
 オレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p- n-ブチル-フェニル)メチレン(シクロペン  
 タジエニル)(1,1',3,6,8,8'-ヘキサメチル-2,7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニ  
 15 ル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p- n-ブチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエ  
 ニル)(1,3,3',6,6',8-ヘキサメチル-2,7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジル  
 コニウムジクロリド、ジ(p- n-ブチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニ  
 ル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ  
 (p- n-ブチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジ  
 20 tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p- n-ブチル-フェニル)メチ  
 レン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジ tert-ブチルフルオ  
 レニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p- n-ブチル-フェニル)メチレン(シクロペンタ  
 ジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウ  
 ムジクロリド、ジ(p- n-ブチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-  
 25 テトラ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレ  
 ン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリ  
 ド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレ  
 ニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニ  
 ル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ

- (p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(1,1',3,6,8,8'-ヘキサメチル-2,7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(1,3,3',6,6',8-ヘキサメチル-2,7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(1,1',3,6,8,8'-ヘキサメチル-2,7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(1,3,3',6,6',8-ヘキサメチル-2,7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジ tert-ブチルフルオ

- レニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(2-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(2-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(2-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(2-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(2-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(2-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(1,1',3,6,8,8'-ヘキサメチル-2,7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(2-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(1,3,3',6,6',8-ヘキサメチル-2,7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(2-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(2-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(2-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(2-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(2-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ナフチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ナフチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ナフチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ナフチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ナフチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ナフチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)



ル)(オクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ナフチルメチ  
 ル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオ  
 レニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-  
 ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリル)メチレン(シクロ  
 5 ペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリ  
 ル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウ  
 ムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタ  
 メチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピ  
 ルフェニル)メチレン (シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフ  
 10 ルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチレン(シクロ  
 ペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-  
 イソプロピルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオ  
 レニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェネチルメチレン(シクロペンタジエニ  
 ル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェネチルメチレ  
 15 ン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリ  
 ド、ジフェネチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベン  
 ゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェネチルメチレン(シクロペンタジエ  
 ニル)(ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェネチルメチレン(シクロ  
 ペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェネチルメ  
 20 チレン(シクロペンタジエニル)(オクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジ  
 クロリド、ジフェネチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジ  
 シクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ベンズヒドリル)メチレン(シ  
 クロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ  
 (ベンズヒドリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニ  
 25 ル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ベンズヒドリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オ  
 クタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ベンズヒ  
 ドリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリ  
 ド、ジ(ベンズヒドリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジ  
 ルコニウムジクロリド、ジ(ベンズヒドリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタヒ



ルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジ  
 クロリド、ジ(ビフェニルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタヒドロジベン  
 ゴフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(ビフェニルメチル)メチレン(シクロペ  
 5- ンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウム  
 ジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,3,6,7-テトラメチルフル  
 オレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニ  
 ル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン  
 (シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、  
 ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフル  
 10 オレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(オ  
 クタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフ  
 ェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジク  
 ロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(1,1',3,6,8,8'-ヘキサメチル  
 -2,7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリ  
 15 レン(シクロペンタジエニル)(1,3,3',6,6',8-ヘキサメチル-2,7-ジヒドロジシクロペ  
 ンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエ  
 ニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、  
 ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジ tert-ブチルフル  
 オレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニ  
 20 ル)(2,7-(トリメチルフェニル)-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジク  
 ロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-(ジメチルフェニル)-3,6-  
 ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペ  
 ンタジエニル)(2,3,6,7-テトラ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド等。  
 さらには上記記載化合物の「ジルコニウム」を「ハフニウム」や「チタニウム」に変  
 えた化合物や、「ジクロリド」が「ジフロライド」、「ジブロミド」、「ジアイオダイド」、  
 25 「ジメチル」や「メチルエチル」となったメタロセン化合物、さらに、「シクロペンタ  
 ジエニル」を「(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)」や「(3,5-ジメチル  
 -シクロペンタジエニル)」、「(3-tert-ブチル-シクロペンタジエニル)」、「(3-メチル  
 -シクロペンタジエニル)」等に変えた化合物なども同様に本発明のオレフィン

重合方法に関わるメタロセン化合物である。

本発明に関わる(A)架橋メタロセン化合物は公知の方法によって製造可能であり、特に製造法が限定されるわけではない。公知の製造方法として例えば、本出願人による WO01/27174 号公報および WO04/029062 を挙げる事ができる。

## **[2] オレフィン重合触媒**

次に前記した(A)架橋メタロセン化合物を、本発明のオレフィン重合方法の重合触媒として使用する際の好ましい態様について説明する。

本発明の架橋メタロセン化合物をオレフィン重合触媒として用いる場合、触媒成分は、(A)前記一般式 [I] で表される架橋メタロセン化合物、並びに (B)(b-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、(b-2) 前記架橋メタロセン化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物、および (b-3) 有機アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物から構成される。重合活性と生成オレフィン重合体の性状の視点から、次の [c1] ~ [c4] のいずれかの (B) 成分が好ましく用いられる。

[c1] (b-1) 有機アルミニウムオキシ化合物のみ、

[c2] (b-1) 有機アルミニウムオキシ化合物と (b-3) 有機アルミニウム化合物、

[c3] (b-2) 前記架橋メタロセン化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物と (b-3) 有機アルミニウム化合物、

[c4] (b-1) 有機アルミニウムオキシ化合物と (b-2) 前記架橋メタロセン化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物。

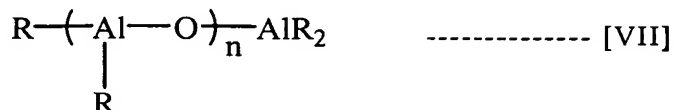
ただし、前述のように一般式 [I] において Y がケイ素原子であるメタロセン化合物を用いる場合は、本発明に関わるオレフィン重合触媒の構成成分である (B) 成分としては、(b-2) 前記架橋メタロセン化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物が使用されることはなく、従って、上記の好ましい (B) 成分; [c1] ~ [c4] においても、[c1] と [c2] のみが採用される。

以下、各成分について具体的に説明する。

### **(b-1) 有機アルミニウムオキシ化合物**

本発明で用いられる (b-1) 有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知の

アルミノキサンをそのまま使用できる。具体的には、下記一般式[VII]

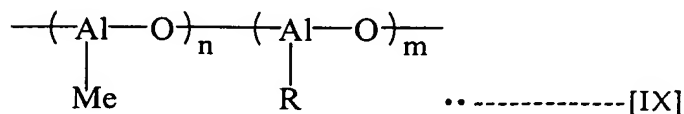


5 および／または一般式[VIII]



(ここで、R は炭素数 1～10 の炭化水素基、n は 2 以上の整数を示す。) で代  
 10 表される化合物を挙げることができ、特に R がメチル基であるメチルアルミノキ  
 サンで n が 3 以上、好ましくは 10 以上のものが利用される。(一般式[VII]また  
 は[VIII]において R がメチル基である有機アルミニウムオキシ化合物を、以下  
 「メチルアルミノキサン」と呼ぶ場合がある。)

メチルアルミノキサンは、その入手容易性と重合活性の高さからポリオレフィ  
 15 ン業界で多用されてきた有機アルミニウムオキシ化合物であるが、飽和炭化水  
 素に溶解し難いことから、止む無く環境負荷が大きなトルエンやベンゼン等の  
 芳香族炭化水素溶液として用いられてきた経緯がある。このような背景下、飽  
 和炭化水素に溶解するメチルアルミノキサン類縁体が開発されている。このよ  
 うな類縁体としては下記一般式[IX]のような修飾メチルアルミノキサンを例示で  
 20 きる。本発明の高温溶液重合法に関わる(b-1)有機アルミニウムオキシ化合物  
 は、このような修飾メチルアルミノキサンも包含するものである。



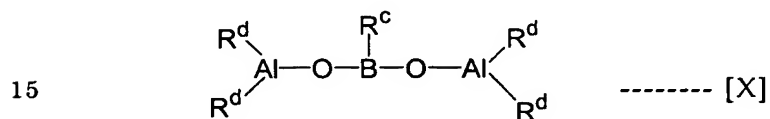
(ここで、R は炭素数 2～20 の炭化水素基、m,n は 2 以上の整数を示す。)

前記一般式[IX]で表わされる修飾メチルアルミノキサンはトリメチルアルミニ  
 25 ウムとトリメチルアルミニウム以外のアルキルアルミニウムを用いて調製され(例  
 えば、US4960878 や US5041584 等に製造法が開示)、東ソー・ファインケム社  
 等メーカーからトリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを用いて調製

された、Rがイソブチル基であるものがMMAO、TMAOといった商品名で商業生産されている(例えば、「東ソー研究・技術報告」第47巻55(2003)参照)。しかし、MMAOやTMAOを飽和炭化水素溶液の形態で、本願発明の高温溶液重合法の技術的範囲外で重合しても、メチルアルミノキサンを超える活性を達成できないことを本願出願人は確認している。本発明の高温溶液重合法によれば、前記一般式[IX]で示される修飾アルミノキサンの飽和炭化水素溶液を用いた場合でも高い重合活性を発現するのである。この点も本発明の高温溶液重合法の特徴の一つである。

なお本発明の高温溶液重合においては、特開平2-78687号公報に例示されているベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物も適用できる。

さらに、本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式[X]で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることもできる。



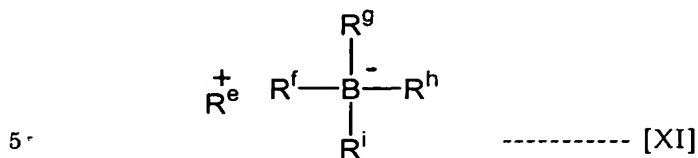
(式中、R<sup>c</sup>は炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。R<sup>d</sup>は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。)

20 以上で述べた(b-1)有機アルミニウムオキシ化合物中には若干の有機アルミニウム化合物が混入していても差し支えない。

#### (b-2) 架橋メタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物

25 架橋メタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(b-2)(以下、「イオン性化合物」と略称する場合がある。)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げるができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。

本発明において、好ましく採用されるイオン性化合物は下記一般式[XI]で表される化合物である。



式中、 $\text{R}^{e+}$ としては、 $\text{H}^+$ 、カルベニウムカチオン、オキシニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。 $\text{R}^f \sim \text{R}^i$ は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基である。

10 前記カルベニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルベニウムカチオン、トリス(メチルフェニル)カルベニウムカチオン、トリス(ジメチルフェニル)カルベニウムカチオンなどの三置換カルベニウムカチオンなどが挙げられる。

前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、  
15 トリエチルアンモニウムカチオン、トリ(n-プロピル)アンモニウムカチオン、トリイソ  
プロピルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオン、トリイソブ  
チルアンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、N,N-ジメチ  
ルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペン  
タメチルアニリニウムカチオンなどの N,N-ジアルキルアニリニウムカチオン、ジイ  
ソプロピルアンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどの  
20 ジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、  
トリス(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリス(ジメチルフェニル)ホスホ  
ニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

上記のうち、 $\text{R}^{e+}$ としては、カルベニウムカチオン、アンモニウムカチオンなど  
25 が好ましく、特にトリフェニルカルベニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウム  
カチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

カルベニウム塩として具体的には、トリフェニルカルベニウムテトラフェニルボ  
レート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ト  
リフェニルカルベニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、ト

リス(4-メチルフェニル)カルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、  
トリス(3,5-ジメチルフェニル)カルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボ  
レートなどを挙げることができる。

- アンモニウム塩としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキル  
5 アニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩などを挙げることができる。

- トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、たとえばトリエチルアンモ  
ニウムテトラフェニルボレート、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルボレート、ト  
リ(n-ブチル)アンモニウムテトラフェニルボレート、トリメチルアンモニウムテトラキ  
ス(p-トリル)ボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス(o-トリル)ボレート、トリ(n-  
10 ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリエチルアン  
モニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテ  
トラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス  
(2,4-ジメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(3,5-ジメ  
チルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(4-トリフルオロメチ  
15 ルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメ  
チルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(o-トリル)ボレート、  
ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラフェニルボレート、ジオクタデシルメチル  
アンモニウムテトラキス(p-トリル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテ  
トラキス(o-トリル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(ペンタフ  
20 ルオロフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(2,4-ジメ  
チルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(3,5-ジメチ  
ルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(4-トリフルオ  
ロメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(3,5-ジ  
トリフルオロメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムなどが  
25 挙げられる。

N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえば N,N-ジメチルア  
ニリニウムテトラフェニルボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタ  
フルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(3,5-ジトリフル  
オロメチルフェニル)ボレート、N,N-ジエチルアニリニウムテトラフェニルボレート、



N,N-ジエチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジエチルアニリニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等が挙げられる。

- 5 ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラフェニルボレートなどが挙げられる。

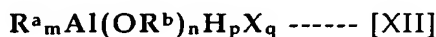
その他、本出願人によって開示(特開 2004-51676 号公報)されているイオン性化合物も制限無く使用が可能である。

- 10 上記のイオン性化合物(b-2)は、2 種以上混合して用いることができる。

(b-3) 有機アルミニウム化合物

オレフィン重合触媒を形成する(b-3)有機アルミニウム化合物としては、例えば下記一般式[XII]で表される有機アルミニウム化合物、下記一般式[XIII]で表される第 1 族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物などを挙げることができる。

15

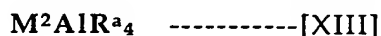


(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1~15、好ましくは 1~4 の炭化水素基を示し、 $X$  はハロゲン原子を示し、 $m$  は  $0 < m \leq 3$ 、 $n$  は  $0 \leq n < 3$ 、 $p$  は  $0 \leq p < 3$ 、 $q$  は  $0 \leq q < 3$  の数であり、かつ  $m+n+p+q=3$  である。)で表される有機アルミニウム化合物。このような化合物の具体例として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ  $n$ -ブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリ  $n$ -アルキルアルミニウム; トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ  $sec$ -ブチルアルミニウム、トリ  $tert$ -ブチルアルミニウム、トリ 2-メチルブチルアルミニウム、トリ 3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ 2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム; トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム; トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム; ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミ

20

25

ニウムハイドライド；一般式  $(i-C_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$  (式中、 $x, y, z$  は正の数であり、 $z \leq 2x$  である。)などで表されるイソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；一般式  $R^{a2.5}Al(OR^b)_{0.5}$  などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのアルキルアルミニウムアリーロキシド；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。



(式中、 $M^2$  は Li、Na または K を示し、 $R^a$  は炭素原子数が 1～15、好ましくは 1～4 の炭化水素基を示す。)で表される周期律表第 1 族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。このような化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$  などを例示することができる。

また、上記一般式 [XII] で表される化合物に類似する化合物も使用することができ、例えば窒素原子を介して 2 以上のアルミニウム化合物が結合した有

機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などを挙げることができる。

入手容易性の点から、(b-3)有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好んで用いられる。

- 5 重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

[q1] 成分(A)を単独で重合器に添加する方法。

[q2] 成分(A)および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。

- 上記[q2]の方法においては、各触媒成分の少なくとも2つ以上は予め接触  
10 されていてもよい。

上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分(A)は、反応容積1リットル当り、通常  $10^{-9}$ ～ $10^{-1}$ モル、好ましくは  $10^{-8}$ ～ $10^{-2}$ モルになるような量で用いられる。

- 成分(b-1)は、成分(b-1)と、成分(A)中の全遷移金属原子(M)とのモル比  
15  $[(b-1)/M]$ が通常 0.01～5,000、好ましくは 0.05～2,000 となるような量で用いられる。成分(b-2)は、成分(b-2)中のアルミニウム原子と、成分(A)中の全遷移金属(M)とのモル比  $[(b-2)/M]$ が、通常 10～5,000、好ましくは 20～2,000 となるような量で用いられる。成分(b-3)は、成分(b-3)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比  $[(b-3)/M]$ が、通常 1～10000、好ましくは 1～5000 となる  
20 ような量で用いられる。

### [3] 高温溶液重合法および該方法によって得られるオレフィン重合体

以下、本発明の高温溶液重合における、適用可能なオレフィン、高温溶液重合方法の好ましい態様、および本発明の高温溶液重合方法において得られるオレフィン重合体の特徴的な性状について順次説明する。

- 25 本発明の高温溶液重合に適用可能なオレフィン

本発明において、高温溶液重合反応に適用できるオレフィンは、エチレンおよび $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のモノマーである。本発明の高温溶液重合では、エチレンを必須オレフィンとして、必要に応じて炭素原子数 3～20の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンを(共)重合すること

によって、モノマー含量が高く、組成分布が狭く、分子量分布が狭いエチレン系重合体を効率よく製造できる。エチレンと、炭素原子数 3～20 の  $\alpha$ -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンを用いて共重合する場合は、エチレンと炭素原子数 3～20 の  $\alpha$ -オレフィンの仕込みモル比は通常、エチレン： $\alpha$ -オレフィン=10：90～99.9：0.1、好ましくはエチレン： $\alpha$ -オレフィン=30：70～99.9：0.1、さらに好ましくはエチレン： $\alpha$ -オレフィン=50：50～99.9：0.1 である。

炭素原子数 3～20 の  $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素原子数 3～10 の直鎖状または分岐状の  $\alpha$ -オレフィン、たとえばプロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどである。本発明の高温溶液重合において使用できる  $\alpha$ -オレフィンは極性基含有オレフィンも包含する。極性基含有オレフィンとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸などの  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸類、およびこれらのナトリウム塩等の金属塩類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-プロピル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどの  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルなどの不飽和グリシジル類などを挙げることができる。また、ビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエン；芳香族ビニル化合物、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o,p*-ジメチルスチレン、メトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、*p*-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどのスチレン類；および 3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどを反応系に共存させて高温溶液重合を進めることも可能である。以上述べた  $\alpha$ -オレフィンの中では、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンおよび 1-オクテンが好ましく用いられる。また本発明の高温溶液重合方法においては、炭素原子数が 3～30、好ましくは 3～20 の環状オレフィン類、たとえばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロデセンを併用してもよい。

### 高温溶液重合方法の好ましい態様

本発明の「溶液重合」とは、ポリマーの融点以上の温度で後述する不活性炭化水素溶媒中にポリマーが溶解した状態で重合を行う方法の総称である。本発明の溶液重合における、重合温度は通常 120℃～300℃、好ましくは

5 130℃～250℃、更に好ましくは 130℃～200℃である(前記したように、この溶液重合は、本明細書では一貫して「高温溶液重合」と呼称される)。本発明の高温溶液重合においては重合温度が 120℃に満たない場合、その重合活性は極端に低下するので生産性の点で実用的でない。また、120℃以上の重合温度領域では温度が高くなるに従い、重合時の溶液粘度が低下し、重合

10 熱の除熱も容易となり、得られるオレフィン重合体の高分子量化が達成できる。しかし、重合温度が 300℃を超えると、得られるポリマーが劣化が起こる場合があるので好ましくない。また本発明の高温溶液重合において好ましく製造されるエチレン系重合体の性状の視点からは、重合温度が 120～200℃の領域において、フィルム等多くの産業分野で好適に用いられる、後述のエチレン系重

15 合体を効率良く生産できるのである。重合圧力は、通常常圧～10MPa ゲージ圧、好ましくは常圧～8MPa ゲージ圧の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる 2 段以上に分けて行うことも可能である。得られるオレフィン重合体の分子量は、本発明の範囲内において、重合系中の水素濃度や重

20 合温度を変化させることによっても調節することができる。さらに、使用する成分(B)の量により調節することもできる。水素を添加する場合、その量は生成するオレフィン重合体 1kg あたり 0.001～5,000NL 程度が適当である。

本発明の高温溶液重合において用いられる溶媒は通常、不活性炭化水素溶媒であり、好ましくは常圧下における沸点が 50℃～200℃の飽和炭化水素である。具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素が挙げられる。なおベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類やエチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素も本発明の高温溶液重合に関わる「不活性炭化

水素溶媒」の範疇に入り、その使用を制限するものではない。前記したように、本発明の高温溶液重合においては、従来繁用されてきた芳香族炭化水素溶解タイプの有機アルミニウムオキシ化合物のみならず、脂肪族炭化水素や脂環族炭化水素に溶解する MMAO のような修飾メチルアルミノキサンを使用できる。この結果、溶液重合用の溶媒として脂肪族炭化水素や脂環族炭化水素を採用すれば重合系内や生成オレフィン重合体中に芳香族炭化水素が混入する可能性を完全に排除することが可能となった。すなわち、本発明の高温溶液重合方法は、環境負荷を軽減化でき人体健康への影響を最小化できるという特徴も有するのである。

#### 10 高温溶液重合方法によって得られるオレフィン重合体

本発明では、本発明の高温溶液重合で製造されるオレフィン重合体の性状を特に限定するものではないが、本発明の高温溶液重合によって得られる、産業上の利用価値が極めて高いオレフィン重合体はエチレン系重合体である。以下該エチレン系重合体の好ましい性状について説明する。

- 15 本発明の高温溶液重合によって得られるエチレン系重合体の密度は通常、密度が  $0.85 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは  $0.86 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$  である。

- 本発明の高温溶液重合により得られるエチレン系重合体の、メルトフローレート  $\text{MFR}_2$  (ASTM D-1238、 $190^\circ\text{C}$ 、 $2.16 \text{ kg}$  荷重)は  $0.01 \sim 200 \text{ g/10min}$ 、好ましくは  $0.05 \sim 100 \text{ g/10min}$  である。また、 $\text{MFR}_{10}$  (ASTM D-1238、 $190^\circ\text{C}$ 、 $10.0 \text{ kg}$  荷重)を  $\text{MFR}_2$  で除した値 ( $=\text{MFR}_{10}/\text{MFR}_2$ ) の値は、通常  $5.0 \sim 8.0$ 、  
20 好ましくは  $5.5 \sim 7.8$ 、さらに好ましくは  $6.0 \sim 7.5$  である。

- 本発明の高温溶液重合により得られるエチレン系重合体の、GPC により測定された分子量分布 ( $\text{Mw}/\text{Mn}$ 、ポリスチレン換算、 $\text{Mw}$ :重量平均分子量、 $\text{Mn}$ :数平均分子量)は、 $1.0 \sim 4.0$ 、好ましくは  $1.2 \sim 3.0$ 、さらに好ましくは  $1.5 \sim$   
25  $2.5$  である。

本発明の高温溶液重合により得られるエチレン系重合体の、エチレン含量は、 $100 \sim 50$  モル%、好ましくは  $99.9 \sim 65$  モル%、さらに好ましくは  $99.7 \sim 70$  モル%の範囲で含む。

上記性状を満たすエチレン系重合体は、Ziegler-Natta 触媒を用いる公知

の重合方法、あるいは特定のメタロセン化合物を含む重合触媒を使用した公知のスラリー重合や気相重合によっても製造することが出来るが、本発明の高温溶液重合、すなわち、前記した特定の架橋メタロセン化合物を含む重合触媒の存在させ、120～300℃の温度下、不活性炭化水素溶液としてオレフィン

5   を重合させる方法を採用すれば、例えば大型且つ高価な気相重合反応装置を用いることなく、高い重合活性を効率良く達成でき、また共重合体においてはモノマー含量が多くなっても高い分子量を維持でき、さらにはメタロセン系重合触媒を用いる重合体特有の性質である狭分子量分布、狭組成分布という性質を併せ持つオレフィン重合体を生成させることができるのである。従って、

10   本発明の高温溶液重合方法が産業界の発展に与える影響は極めて多大である。

以下、本発明において用いた各種物性の測定法を示す。

[密度]

190℃に設定した神藤金属工業社製油圧式熱プレス機を用い、

15   100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で0.5mm厚のシートを成形し(スペーサー形状:240×240×0.5mm厚の板に45×45×0.5mm、9個取り)、20℃に設定した別の神藤金属工業社製油圧式熱プレス機を用い、100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で圧縮することで冷却して測定用試料を作成した。熱板は5mm厚のSUS板を用いた。

このプレスシートを120℃で1時間熱処理し、1時間かけて直線的に室温まで徐冷したのち、密度勾配管で測定した。

20   

[メルトフローレート; MFR<sub>2</sub>]

ASTM D-1238の標準法に準拠し、190℃、2.16kg荷重下で測定した数値である。

[メルトフローレート; MFR<sub>10</sub>]

25   ASTM D-121238の標準法に準拠し、190℃、10kg荷重下で測定した数値である。

[重量平均分子量(M<sub>w</sub>)および数平均分子量(M<sub>n</sub>)]

GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を用い、o-ジクロロベンゼン溶媒を用い140℃の条件下で測定した。

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下述べる実施例において、成分(B)として有機アルミニウムオキシ化合物(b-1)を用いる高温溶液重合実験において、有機アルミニウム化合物(b-2)としてのトリイソブチルアルミニウムは  
5 重合系内に残留する可能性のある酸素、水分などの不純物の完全除去を目的として加えられたものであり、重合系内にこれら不純物の不存在が確認される限りは、本発明の高温溶液重合に必須な成分ではない。

#### 【実施例1】

十分に窒素置換した内容積 2 リットルのステンレス製オートクレーブにヘキ  
10 サン 800 ミリリットル、1-オクテン 200 ミリリットルを装入し、系内の温度を 145℃  
に昇温した後、水素 500 ミリリットルを装入し、エチレンを供給することにより全  
圧を 3MPa-G とした。次にトリイソブチルアルミニウム 0.3 ミリモル、ジ(p-トリル)  
メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)  
ジルコニウムジクロリド 0.001 ミリモルおよび N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス  
15 (ペンタフルオロフェニル)ボレート 0.01 ミリモルを窒素で圧入し、攪拌回転数  
を 400rpm することにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供  
給することにより全圧を 3MPa-G に保ち、150℃で 30 分間重合を行った。少量  
のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレ  
ンをパージした。得られたポリマー溶液を、大過剰のメタノール中に投入するこ  
20 とにより、ポリマーを析出させた。ポリマーをろ過により回収し、135℃の減圧下  
で一晩乾燥した。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 59.7g を得た。得られたポリマーの  
密度は  $898(\text{kg}/\text{m}^3)$ 、 $\text{MFR}_2 = 1.03(\text{g}/10\text{min})$ 、 $\text{MFR}_{10} = 7.62(\text{g}/10\text{min})$ 、  
 $\text{MFR}_{10}/\text{MFR}_2 = 7.4$ 、 $\text{Mw}/\text{Mn} = 2.12$  であった。

#### 25 【実施例 2】

##### [触媒溶液の調製]

十分に窒素置換したガラス製フラスコにジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジ  
エニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド  
0.00025 ミリモルを加え、そこへアルベマール製 MAO のトルエン溶液を A1 量



で 0.0625 ミリモルを添加することにより触媒溶液を得た。

#### [重 合]

十分に窒素置換した内容積 2 リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン 800 ミリリットル、1-オクテン 200 ミリリットルを装入し、系内の温度を 145℃  
5 に昇温した後、水素 1500 ミリリットルを装入し、エチレンを供給することにより全圧を 3MPa-G とした。次にトリイソブチルアルミニウム 1.0 ミリモルおよび上記で調製した触媒溶液を窒素で圧入し、攪拌回転数を 400rpm することにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を 3MPa-G に保ち、150℃で 10 分間重合を行った。少量のエタノールを系内に  
10 添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンをパージした。得られたポリマー溶液を、大過剰のメタノール中に投入することにより、ポリマーを析出させた。ポリマーをろ過により回収し、135℃の減圧下で一晩乾燥した。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 110.7g を得た。得られたポリマーの密度は 904(kg/m<sup>3</sup>)、MFR<sub>2</sub>=5.37(g/10min)、MFR<sub>10</sub>=36.0(g/10min)、  
15 MFR<sub>10</sub>/MFR<sub>2</sub>=6.7、Mw/Mn=2.07 であった。

#### 【実施例 3】

##### [触媒溶液の調製]

十分に窒素置換したガラス製フラスコにジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド  
20 0.001 ミリモルを加え、そこへアルベマール製 MAO のトルエン溶液を Al 量で 0.25 ミリモルを添加することにより触媒溶液を得た。

#### [重 合]

十分に窒素置換した内容積 2 リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン 800 ミリリットル、1-オクテン 200 ミリリットルを装入し、系内の温度を 175℃  
25 に昇温した後、水素 1000 ミリリットルを装入し、エチレンを供給することにより全圧を 3MPa-G とした。次にトリイソブチルアルミニウム 1.0 ミリモルおよび上記で調製した触媒溶液を窒素で圧入し、攪拌回転数を 400rpm することにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を 3MPa-G に保ち、180℃で 30 分間重合を行った。少量のエタノールを系内に

添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンをパージした。得られたポリマー溶液を、大過剰のメタノール中に投入することにより、ポリマーを析出させた。ポリマーをろ過により回収し、135℃の減圧下で一晩乾燥した。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 88.6g を得た。得られたポリマーの  
5 密度は  $904(\text{kg}/\text{m}^3)$ 、 $\text{MFR}_2 = 6.52(\text{g}/10\text{min})$ 、 $\text{MFR}_{10} = 47.6(\text{g}/10\text{min})$ 、 $\text{MFR}_{10}/\text{MFR}_2 = 7.3$ 、 $\text{Mw}/\text{Mn} = 2.06$  であった。

#### 【実施例 4】

##### [触媒溶液の調製]

十分に窒素置換したガラス製フラスコにジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジ  
10 エニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド  
0.0005 ミリモルを加え、そこへ東ソー・ファインケム製 MMAO のヘキサン溶液  
を A1 量で 0.125 ミリモルを添加することにより触媒溶液を得た。

##### [重 合]

上記触媒溶液を用い、重合時間を 30 分に変更した以外は、実施例 2 と同  
15 様の操作で重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 79.6g を得た。得られたポリマーの  
密度は  $905(\text{kg}/\text{m}^3)$ 、 $\text{MFR}_2 = 1.66(\text{g}/10\text{min})$ 、 $\text{MFR}_{10} = 10.8(\text{g}/10\text{min})$ 、 $\text{MFR}_{10}/\text{MFR}_2 = 6.5$ 、 $\text{Mw}/\text{Mn} = 2.15$  であった。

#### 【実施例 5】

20 [触媒溶液の調製]

十分に窒素置換したガラス製フラスコにジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジ  
エニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド  
0.00025 ミリモルを加え、そこへ東ソー・ファインケム製 TMAO-341 のヘキサン  
溶液を A1 量で 0.0625 ミリモルを添加することにより触媒溶液を得た。

25 [重 合]

上記触媒溶液を用いた以外は、実施例 2 と同様の操作で重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 80.3g を得た。得られたポリマーの  
密度は  $904(\text{kg}/\text{m}^3)$ 、 $\text{MFR}_2 = 4.31(\text{g}/10\text{min})$ 、 $\text{MFR}_{10} = 27.2(\text{g}/10\text{min})$ 、 $\text{MFR}_{10}/\text{MFR}_2 = 6.3$ 、 $\text{Mw}/\text{Mn} = 2.11$  であった。

### 【実施例 6】

重合温度を 200℃、水素装入量を 700 ミリリットルに変更した以外は実施例 3 と同様の操作で触媒溶液の調製と重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 35.0g を得た。得られたポリマーの  
5 密度は 905(kg/m<sup>3</sup>)、MFR<sub>2</sub>=7.23(g/10min)であった。

### 【実施例 7】

#### [触媒溶液の調製]

十分に窒素置換したガラス製フラスコにジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジ  
エニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド  
10 0.0005 ミリモルを加え、そこへ東ソー・ファインケム製 MMAO のヘキサン溶液  
を A1 量で 0.125 ミリモルを添加することにより触媒溶液を得た。

#### [重 合]

十分に窒素置換した内容積 2 リットルのステンレス製オートクレーブにヘキ  
サン 600 ミリリットル、1-オクテン 400 ミリリットルを装入し、系内の温度を 145℃  
15 に昇温した後、水素 1500 ミリリットルを装入し、エチレンを供給することにより全  
圧を 3MPa-G とした。次にトリイソブチルアルミニウム 1.0 ミリモルおよび上記で  
調製した触媒溶液を窒素で圧入し、攪拌回転数を 400rpm することにより重  
合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を  
3MPa-G に保ち、150℃で 8 分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添  
20 加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンをパージした。得られた  
ポリマー溶液を、大過剰のメタノール中に投入することにより、ポリマーを析出  
させた。ポリマーをろ過により回収し、135℃の減圧下で一晩乾燥した。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 65.8g を得た。得られたポリマーの  
密度は 874(kg/m<sup>3</sup>)、MFR<sub>2</sub>=2.80(g/10min)であった。

### 25 【実施例 8】

重合温度を 140℃、重合時間を 10 分間に変更した以外は実施例 7 と同様の  
の操作で触媒溶液の調整と重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 85.0g を得た。得られたポリマーの  
密度は 865(kg/m<sup>3</sup>)、MFR<sub>2</sub>=0.79(g/10min)であった。

### 【実施例 9】

#### [触媒溶液の調製]

- 十分に窒素置換したガラス製フラスコにジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド
- 5 0.001 ミリモルを加え、そこへ東ソー・ファインケム製 MMAO のヘキサン溶液を Al 量で 0.25 ミリモルを添加することにより触媒溶液を得た。

#### [重 合]

- 上記触媒溶液を用い、ヘキサン 950 ミリリットル、1-オクテン 50 ミリリットルを装入し、重合時間を 10 分間に変更した以外は実施例 7 と同様の操作で重合
- 10 を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 35.0g を得た。得られたポリマーの密度は  $938(\text{kg}/\text{m}^3)$ 、 $\text{MFR}_2=3.23(\text{g}/10\text{min})$  であった。

### 【実施例 10】

- 触媒溶液の調製は実施例 9 と同様に行い、重合はヘキサン 970 ミリリットル、
- 15 1-オクテン 30 ミリリットル、水素 2000 ミリリットルを装入に変更した以外は実施例 9 と同様の操作で重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 13.9g を得た。得られたポリマーの密度は  $947(\text{kg}/\text{m}^3)$ 、 $\text{MFR}_2=13.9(\text{g}/10\text{min})$  であった。

### 【実施例 11】

- 20 ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドをジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド 0.002 ミリモルに、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートの量を 0.02 ミリモルに水素を無添加に変更した以外は実施例 1 と同
- 25 様な操作の重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 59.8g を得た。得られたポリマーの密度は  $895(\text{kg}/\text{m}^3)$ 、 $\text{MFR}_2=1.04(\text{g}/10\text{min})$ 、 $\text{MFR}_{10}=9.26(\text{g}/10\text{min})$ 、 $\text{MFR}_{10}/\text{MFR}_2=8.9$ 、 $\text{Mw}/\text{Mn}=2.11$  であった。

### 【実施例 12】

【触媒溶液の調製】

十分に窒素置換したガラス製フラスコにジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド 0.001 ミリモルを加え、そこへアルベマール製 MAO のトルエン溶液を AI 量  
5 で 0.25 ミリモルを添加することにより触媒溶液を得た。

【重 合】

十分に窒素置換した内容積 2 リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン 800 ミリリットル、1-オクテン 200 ミリリットルを装入し、系内の温度を 145℃ に昇温した後、エチレンを供給することにより全圧を 3MPa-G とした。次にトリイソブチルアルミニウム 1.0 ミリモルおよび上記で調製した触媒溶液を窒素で圧入し、攪拌回転数を 400rpm することにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を 3MPa-G に保ち、150℃で 10 分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンをパージした。得られたポリマー溶液を、大過剰のメタノール中に投入することにより、ポリマーを析出させた。ポリマーをろ過により回収し、135℃の減圧下で一晩乾燥した。  
15

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 119.5g を得た。得られたポリマーの密度は 899(kg/m<sup>3</sup>)、MFR<sub>2</sub>=0.42(g/10min)であった。

【実施例 13】

20 【触媒溶液の調製】

十分に窒素置換したガラス製フラスコにジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド 0.0005 ミリモルを加え、そこへアルベマール製 MAO のトルエン溶液を AI 量で 0.125 ミリモルを添加することにより触媒溶液を得た。

25 【重 合】

十分に窒素置換した内容積 2 リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン 800 ミリリットル、1-オクテン 200 ミリリットルを装入し、系内の温度を 145℃ に昇温した後、水素 1500 ミリリットルを装入し、エチレンを供給することにより全圧を 3MPa-G とした。次にトリイソブチルアルミニウム 1.0 ミリモルおよび上記で

調製した触媒溶液を窒素で圧入し、攪拌回転数を 400rpm することにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を 3MPa-G に保ち、150℃で 30 分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンをパージした。得られたポリマー溶液を、大過剰のメタノール中に投入することにより、ポリマーを析出させた。ポリマーをろ過により回収し、135℃の減圧下で一晩乾燥した。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 69.8g を得た。得られたポリマーの密度は  $902(\text{kg}/\text{m}^3)$ 、 $\text{MFR}_2 = 1.18(\text{g}/10\text{min})$ 、 $\text{MFR}_{10} = 7.55(\text{g}/10\text{min})$ 、 $\text{MFR}_{10}/\text{MFR}_2 = 6.4$ 、 $\text{Mw}/\text{Mn} = 2.19$  であった。

#### 10 【実施例 14】

実施例 13 においてジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドをジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドに、重合時の水素装入量を 1000 ミリリットルに変更した以外は実施例 13 と同様の操作で触媒溶液の調製と重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 50.6g を得た。得られたポリマーの密度は  $904(\text{kg}/\text{m}^3)$ 、 $\text{MFR}_2 = 2.01(\text{g}/10\text{min})$  であった。

#### 【実施例 15】

実施例 13 においてジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドをジ(p-tert-ブチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドに変更した以外は実施例 13 と同様の操作で触媒溶液の調製と重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 70.4g を得た。得られたポリマーの密度は  $903(\text{kg}/\text{m}^3)$ 、 $\text{MFR}_2 = 1.80(\text{g}/10\text{min})$ 、 $\text{MFR}_{10} = 12.60(\text{g}/10\text{min})$ 、 $\text{MFR}_{10}/\text{MFR}_2 = 7.0$ 、 $\text{Mw}/\text{Mn} = 2.15$  であった。

#### 【実施例 16】

実施例 13 においてジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドをジ(m-トリフルオ

ロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドに変更した以外は実施例 13 と同様の操作で触媒溶液の調製と重合を行った。

- 5     その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 75.9g を得た。得られたポリマーの密度は  $902(\text{kg}/\text{m}^3)$ 、 $\text{MFR}_2 = 1.09(\text{g}/10\text{min})$ 、 $\text{MFR}_{10} = 7.4(\text{g}/10\text{min})$ 、 $\text{MFR}_{10}/\text{MFR}_2 = 6.8$ 、 $\text{Mw}/\text{Mn} = 2.08$  であった。

#### 【実施例 17】

- 10    実施例 13 においてジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドをジ(p-クロロ-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドに変更した以外は実施例 13 と同様の操作で触媒溶液の調製と重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 44.8g を得た。得られたポリマーの密度は  $902(\text{kg}/\text{m}^3)$ 、 $\text{MFR}_2 = 4.90(\text{g}/10\text{min})$  であった。

- 15    【実施例 18】

- 20    実施例 13 においてジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドをジ(p-ビフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドに変更した以外は実施例 13 と同様の操作で触媒溶液の調製と重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 48.4g を得た。得られたポリマーの密度は  $904(\text{kg}/\text{m}^3)$ 、 $\text{MFR}_2 = 2.79(\text{g}/10\text{min})$  であった。

#### 【実施例 19】

- 25    実施例 13 においてジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドをジ(p-トリフルオロメチル-フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドに変更した以外は実施例 13 と同様の操作で触媒溶液の調製と重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 33.0g を得た。得られたポリマーの

密度は 903(kg/m<sup>3</sup>)、MFR<sub>2</sub>=1.82(g/10min)であった。

#### 【実施例 20】

実施例 13 においてジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメ  
チルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドをジ(p-トリル)メチ  
5 レン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジル  
コニウムジクロリドに変更した以外は実施例 13 と同様の操作で触媒溶液の調  
製と重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 62.4g を得た。得られたポリマーは  
MFR<sub>2</sub>=3.22(g/10min)であった。

#### 10 【実施例 21】

実施例 13 においてジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメ  
チルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドをジ(p-トリル)メチ  
レン(シクロペンタジエニル)(1,1',3,6,8,8'-ヘキサメチル-2,7-ジヒドロジシクロペ  
ンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリドに変更した以外は実施例 13 と同様の  
15 操作で触媒溶液の調製と重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 67.9g を得た。得られたポリマーは  
MFR<sub>2</sub>=2.15(g/10min)であった。

#### 【実施例 22】

実施例 13 においてジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメ  
20 チルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドをジ(p-トリル)メチ  
レン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロ  
リドに、重合時の水素装入量を 1200 ミリリットルに変更した以外は実施例 13 と  
同様の操作で触媒溶液の調製と重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 32.5g を得た。得られたポリマーの  
25 密度は 904(kg/m<sup>3</sup>)、MFR<sub>2</sub>=1.21(g/10min)であった。

#### 【実施例 23】

##### [触媒溶液の調製]

十分に窒素置換したガラス製フラスコにジフェニルシリレン(シクロペンタジエ  
ニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド 0.001 ミリモルを



加え、そこへアルベマール製 MAO のトルエン溶液を Al 量で 0.25 ミリモルを添加することにより触媒溶液を得た。

#### [重 合]

十分に窒素置換した内容積 2 リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン 850 ミリリットル、1-オクテン 150 ミリリットルを装入し、系内の温度を 135℃ に昇温した後、水素 200 ミリリットルを装入し、エチレンを供給することにより全圧を 3MPa-G とした。次にトリイソブチルアルミニウム 1.0 ミリモルおよび上記で調製した触媒溶液を窒素で圧入し、攪拌回転数を 400rpm することにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を 3MPa-G に保ち、140℃で 30 分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンをパージした。得られたポリマー溶液を、大過剰のメタノール中に投入することにより、ポリマーを析出させた。ポリマーをろ過により回収し、135℃の減圧下で一晩乾燥した。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 64.9g を得た。得られたポリマーは MFR<sub>2</sub>=1.80(g/10min)であった。

#### 【実施例 24】

実施例 23 においてジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-tert-ブチルフルオレニルジルコニウム)ジクロリドをジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドに変更した以外は実施例 23 と同様の操作で触媒溶液の調製と重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 80.9g を得た。得られたポリマーは MFR<sub>2</sub>=1.40(g/10min)であった。

#### 【実施例 25】

実施例 13 においてジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドをジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジフェニル-3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド 0.001 ミリモルに、アルベマール製 MAO のトルエン溶液を Al 量で 0.25 ミリモルに変更した以外は実施例 13 と同様の操作で触媒溶液の調製と重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 74.2g を得た。得られたポリマーは  $MFR_2=2.50(g/10min)$  であった。

#### 【実施例 26】

実施例 12 においてジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメ  
5 チルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドをジ(m-トリフルオ  
ロメチル-フェニル)メチレン(3-メチル-5-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(2,7-  
ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド 0.002 ミリモルに、アルベマ  
ール製 MAO のトルエン溶液を Al 量で 0.25 ミリモルから 0.5 ミリモルに、重合  
時間を 30 分間に変更した以外は実施例 12 と同様の操作で触媒溶液の調製  
10 と重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 75.9g を得た。得られたポリマーの  
密度は  $905(kg/m^3)$ 、 $MFR_2=9.10(g/10min)$ 、 $MFR_{10}=66.0(g/10min)$ 、  
 $MFR_{10}/MFR_2=7.2$ 、 $Mw/Mn=2.19$  であった。

#### 【実施例 27】

15 実施例 12 においてジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメ  
チルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドをジフェニルメチレ  
ン(3-エチル-5-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニ  
ル)ジルコニウムジクロリドに、重合時間を 30 分間に変更した以外は実施例 12  
と同様の操作で触媒溶液の調製と重合を行った。

20 その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 30.9g を得た。得られたポリマーは  
 $MFR_2=3.29(g/10min)$  であった。

#### 【実施例 28】

十分に窒素置換した内容積 2 リットルのステンレス製オートクレーブにヘキ  
サン 800 ミリリットル、1-オクテン 200 ミリリットルを装入し、系内の温度を  $145^{\circ}C$   
25 に昇温した後、エチレンを供給することにより全圧を 3MPa-G とした。次にトリイ  
ソブチルアルミニウム 0.3 ミリモル、ジフェニルメチレン(3-メチル-5-tert-ブチルシ  
クロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド  
0.004 ミリモルおよびトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニ  
ル)ボレート 0.04 ミリモルを窒素で圧入し、攪拌回転数を 400rpm することによ

- り重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を 3MPa-G に保ち、150℃で 30 分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンをパージした。得られたポリマー溶液を、大過剰のメタノール中に投入することにより、ポリマーを析出させた。ポリマーをろ過により回収し、135℃の減圧下で一晩乾燥した。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 18.9g を得た。得られたポリマーの密度は  $905(\text{kg}/\text{m}^3)$ 、 $\text{MFR}_2 = 14.9(\text{g}/10\text{min})$ 、 $\text{MFR}_{10} = 100(\text{g}/10\text{min})$ 、 $\text{MFR}_{10}/\text{MFR}_2 = 6.7$ 、 $\text{Mw}/\text{Mn} = 2.08$  であった。

#### 【実施例 29】

- 10 実施例 12 においてジ(1-ナフチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドをジフェニルメチレン(3-メチル-5-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド 0.002 ミリモルに、アルベマール製 MAO のトルエン溶液をAl量で 0.25 ミリモルから 0.5 ミリモルに、重合時間を 30 分間に変更した  
15 以外は実施例 12 と同様の操作で触媒溶液の調製と重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 97.5g を得た。得られたポリマーの密度は  $908(\text{kg}/\text{m}^3)$ 、 $\text{MFR}_2 = 7.84(\text{g}/10\text{min})$ 、 $\text{MFR}_{10} = 56.5(\text{g}/10\text{min})$ 、 $\text{MFR}_{10}/\text{MFR}_2 = 7.2$ 、 $\text{Mw}/\text{Mn} = 2.15$  であった。

#### 〔比較例 1〕

- 20 実施例 23 においてジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドをジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド 0.002 ミリモルに、アルベマール製 MAO のトルエン溶液をAl量で 0.25 ミリモルから 0.4 ミリモルに変更し、重合時に水素を装入しないこと以外は実施例 23 と同様の操作で触媒溶液の調製と  
25 重合を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 11.2g を得た。得られたポリマーの密度は  $927(\text{kg}/\text{m}^3)$ 、 $\text{MFR}_2 = 19.3(\text{g}/10\text{min})$  であった。

#### 〔比較例 2〕

比較例 1 においてジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジ

ルコニウムジクロリドをジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジ  
ルコニウムジクロリドに変更した以外は比較例 1 と同様の操作で触媒溶液の調  
製と重合を行った。

5     その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 35.0g を得た。得られたポリマーの  
密度は  $917(\text{kg}/\text{m}^3)$ 、 $\text{MFR}_2=0.26(\text{g}/10\text{min})$  であった。

〔比較例 3〕

比較例 1 においてジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジ  
ルコニウムジクロリドをジメチルシリレン(インデニル)(フルオレニル)ジルコニウム  
ジクロリドに変更した以外は比較例 1 と同様の操作で触媒溶液の調製と重合  
10    を行った。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 17.7g を得た。得られたポリマーの  
密度は  $920(\text{kg}/\text{m}^3)$ 、 $\text{MFR}_2=15.9(\text{g}/10\text{min})$  であった。

〔比較例 4〕

15    十分に窒素置換した内容積 2 リットルのステンレス製オートクレーブにヘキ  
サン 950 ミリリットル、1-オクテン 50 ミリリットルを装入し、系内の温度を  $145^\circ\text{C}$  に  
昇温した後、エチレンを供給することにより全圧を  $3\text{MPa-G}$  とした。次にトリイソ  
ブチルアルミニウム 0.3 ミリモル、(*tert*-ブチルアミド)(ジメチル)(テトラメチル- $\eta$   
5-シクロペンタジエニル)シランジクロロチタン 0.002 ミリモルおよびトリフェニルカ  
ルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート 0.01 ミリモルを窒素で圧  
20    入し、攪拌回転数を 400rpm することにより重合を開始した。その後、エチレン  
のみを連続的に供給することにより全圧を  $3\text{MPa-G}$  に保ち、 $150^\circ\text{C}$  で 30 分間  
重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した  
後、未反応のエチレンをパージした。得られたポリマー溶液を、大過剰のメタノ  
ール中に投入することにより、ポリマーを析出させた。ポリマーをろ過により回収  
25    し、 $135^\circ\text{C}$  の減圧下で一晩乾燥した。

その結果、エチレン-1-オクテン共重合体 27.9g を得た。得られたポリマーの  
密度は  $899(\text{kg}/\text{m}^3)$ 、 $\text{MFR}_2=1.24(\text{g}/10\text{min})$ 、 $\text{MFR}_{10}=11.0(\text{g}/10\text{min})$ 、  
 $\text{MFR}_{10}/\text{MFR}_2=8.9$ 、 $\text{Mw}/\text{Mn}=2.67$  であった。

[表 1]

	成分(A)		成分(B)				C <sub>8</sub> <sup>※4)</sup>	H <sub>2</sub>	Temp	Time	Yield	Mileage	MFR <sub>2</sub>	MFR <sub>10</sub>	MFR <sub>10</sub> /MFR <sub>2</sub>	d	Mw/Mn
	(b1)または(b2)		(b3)		mmol												
	種類	mmol	種類	mmol													
実施例 1	a	0.001	A	0.01	0.3	200	500	150	30	59.7	59.7	1.03	7.62	7.4	898	2.12	
実施例 2		0.00025	B	0.0625	1	200	1500	150	10	110.7	442.8	5.37	36.00	6.7	904	2.07	
実施例 3		0.001	B	0.25	1	200	1000	180	30	88.6	88.6	6.52	47.60	7.3	904	2.06	
実施例 4		0.0005	C	0.125	1	200	1500	150	30	79.6	159.2	1.66	10.80	6.5	905	2.15	
実施例 5		0.00025	D	0.0625	1	200	1500	150	10	80.3	321.2	4.31	27.20	6.3	904	2.11	
実施例 6		0.001	B	0.25	1	200	700	200	30	35	35.0	7.23			905		
実施例 7		0.0005	C	0.125	1	400	1500	150	8	65.8	131.6	2.80			874		
実施例 8		0.0005	C	0.125	1	400	1500	140	10	85	170.0	0.79			865		
実施例 9		0.001	C	0.25	1	50	1000	150	10	35	35.0	3.23			938		
実施例 10		0.001	C	0.25	1	30	2000	150	10	13.9	13.9	13.90			947		
実施例 11	b	0.002	A	0.02	0.3	200	—	150	30	59.8	29.9	1.04	9.26	8.9	895	2.11	
実施例 12		0.001	B	0.25	1	200	—	150	10	119.5	119.5	0.42			899		
実施例 13		0.0005	B	0.125	1	200	1500	150	30	69.8	139.6	1.18	7.55	6.4	902	2.19	
実施例 14	c	0.0005	B	0.125	1	200	1000	150	30	50.6	101.2	2.01			904		
実施例 15	d	0.0005	B	0.125	1	200	1500	150	30	70.4	140.8	1.80	12.60	7	903	2.15	
実施例 16	e	0.0005	B	0.125	1	200	1500	150	30	75.9	151.8	1.09	7.40	6.8	902	2.08	
実施例 17	f	0.0005	B	0.125	1	200	1500	150	30	44.8	89.6	4.90			902		
実施例 18	g	0.0005	B	0.125	1	200	1500	150	30	48.4	96.8	2.79			904		
実施例 19	h	0.0005	B	0.125	1	200	1500	150	30	33	66.0	1.82			903		
実施例 20	i	0.0005	B	0.125	1	200	1500	150	30	62.4	124.8	3.22					
実施例 21	j	0.0005	B	0.125	1	200	1500	150	30	67.9	135.8	2.15					
実施例 22	k	0.0005	B	0.125	1	200	1200	150	30	32.5	65.0	1.21			904		
実施例 23	l	0.001	B	0.25	1	150	200	140	30	64.9	64.9	1.80					
実施例 24	m	0.001	B	0.25	1	150	200	140	30	80.9	80.9	1.40					
実施例 25	n	0.001	B	0.25	1	200	1500	150	30	74.2	74.2	2.50					
実施例 26	o	0.002	B	0.5	1	200	—	150	30	75.9	38.0	9.10	66.00	7.2	905	2.19	
実施例 27	p	0.001	B	0.25	1	200	—	150	30	30.9	30.9	3.29					
実施例 28	q	0.004	E	0.04	0.3	200	—	150	30	18.9	4.7	14.90	100.00	6.7	905	2.08	
実施例 29		0.002	B	0.5	1	200	—	150	30	97.5	48.8	7.84	56.50	7.2	908	2.15	

〔注 1〕 成分 (b3) として、トリイソブチルアルミニウムを使用した。

〔注 2〕 成分 (a) として以下のメタロセン化合物を使用した。

- 5 a: ジ (p-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジ  
ベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド  
b: ジ (1-ナフチル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロ  
ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド  
c: ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベン  
ゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド  
10 d: ジ (p-tert-ブチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチル  
オクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド  
e: ジ (m-トリフルオロメチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オク  
タメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド  
f: ジ (p-クロロ-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオク  
タヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド  
15 g: ジ (p-ビフェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒド  
ロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド  
h: ジ (p-トリフルオロメチル-フェニル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オク  
タメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド  
i: ジ (p-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2,7-ジメチル-3,6-ジ tert-ブ  
チルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド  
20 j: ジ (p-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (1,1' ,3,6,8,8' -ヘキサメチ  
ル-2,7-ジヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド  
k: ジ (p-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2,7-ジ tert-ブチルフルオレ  
ニル) ジルコニウムジクロリド  
25 l: ジフェニルシリレン (シクロペンタジエニル) ( 2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)  
ジルコニウムジクロリド  
m: ジフェニルシリレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベン  
ゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド  
n: ジ (p-トリル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2,7-ジフェニル-3,6-ジ tert-  
ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド  
30 o: ジ (m-トリフルオロメチル-フェニル) メチレン (3-メチル-5-tert-ブチルシク  
ロペンタジエニル) (2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド  
p: ジフェニルメチレン (3-エチル-5-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (2,7-ジ  
tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド  
35 q: ジフェニルメチレン (3-メチル-5-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (2,7-ジ  
tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド  
r: ジメチルメチレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロ  
リド  
40 s: ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロ  
リド  
t: ジメチルシリレン (インデニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド  
u: (tert-ブチルアミド) (ジメチル) (テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)  
シランジクロロチタン  
〔注 3〕 成分 (b 2) 又は成分 (b 3) として以下の化合物を使用した。  
45 A: N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート  
B: アルバマール製 MAO  
C: 東ソー・ファインケム製 MMAO  
D: 東ソー・ファインケム製 TMAO-341  
E: トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート  
50 〔注 4〕 1-オクテン

## 産業上の利用可能性

本発明の高温溶液重合方法によって、120～300℃の高温条件下で、共重合体中のモノマー含量が高く、組成分布が狭く、且つ分子量分布が狭い高分子量のオレフィン重合体を高活性且つ効率的に得ることができる。得られる

5 オレフィン重合体は、フィルム等各種成形材料分野で有用な原料樹脂であり、本発明の高温溶液重合方法が産業界に与える影響は極めて甚大である。

10

15

20

25

## 請求の範囲

### 1.

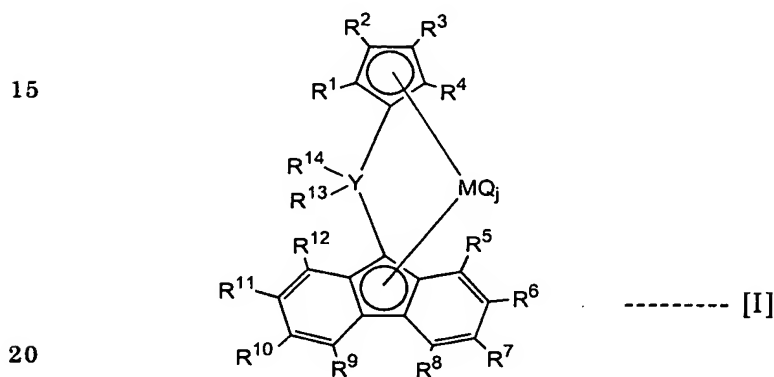
(A) 下記一般式[I]で表される架橋メタロセン化合物、並びに

5 (B) (b-1)有機アルミニウムオキシ化合物、

(b-2)前記架橋メタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物および

(b-3)有機アルミニウム化合物

とから選ばれる少なくとも1種以上の化合物とからなるオレフィン重合用触媒の  
10 存在下に、エチレンおよび $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のモノマーを  
120~300℃の温度で溶液重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造  
方法。



(R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>および R<sup>12</sup>は、水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選られ各々が同一でも異なってもよく、隣接する基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。R<sup>6</sup>と R<sup>11</sup>は、水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれる同一の原子または同一の基であり互いに結合して環を形成していてもよく、R<sup>7</sup>と R<sup>10</sup>は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれる同一の原子または同一の基であり互いに結合して環を形成していてもよく、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>, R<sup>10</sup>および R<sup>11</sup>は同時に水素ではない。R<sup>13</sup>と R<sup>14</sup>はアリール基であり相互に同一でも異なってもよい。Mは Ti、Zr または Hf であり、好ましくは Zr ま

25



たは Hf である。Y は炭素又はケイ素であり、Q はハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、j は 1～4 の整数である。)

5    2.

前記一般式[I]において、R<sup>6</sup>とR<sup>11</sup>は炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれる同一の基であり、且つ R<sup>7</sup>と R<sup>10</sup>は炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれる同一の基であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

10

15

20

25

## 要 約 書

(A)下記一般式[I]で表される架橋メタロセン化合物、並びに(B)(b-1)有機アルミニウムオキシ化合物、(b-2)前記架橋メタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、および(b-3)有機アルミニウム化合物、とから選ばれる少なくとも1種以上の化合物とからなるオレフィン重合用触媒の存在下にエチレンおよび $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のモノマーを120~300℃の温度で溶液重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。本発明の高温溶液重合方法によって、従来達成できなかった高い重合活性でもって高分子量の重合体を得られ、かつ重合体が共重合体である場合は、そのコモノマー含量が高く、組成分布が狭く、分子量分布が狭い高分子量オレフィン重合体を得ることが可能となった。

